



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105742514 B

(45)授权公告日 2017. 10. 03

(21)申请号 201610060650.4

(22)申请日 2016.01.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105742514 A

(43)申请公布日 2016.07.06

(73)专利权人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山  
武汉大学

(72)发明人 杨楚罗 尹校君 相烨鹏 周涛

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 42222

代理人 汪俊锋

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

C07D 213/127(2006.01)

C07D 271/107(2006.01)

C07D 471/04(2006.01)

C07D 498/04(2006.01)

审查员 苏治平

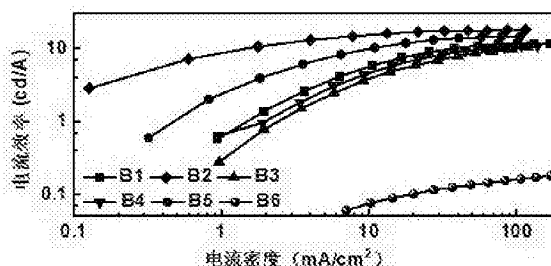
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

### (54)发明名称

一种改善电子传输材料醇/水溶性和电子注入特性的方法

### (57)摘要

本发明提供一种简单的酸处理方法以改善传统蒸镀型电子传输材料的醇/水溶性和界面修饰特性。传统的蒸镀型含氮杂环类电子传输材料在醇类或水溶液当中的溶解性一般较差,不适合于制备全溶液加工的有机电致发光器件。采用简单的酸处理方法将含氮芳杂环质子化进而改善其醇/水溶性,同时这些质子化后的含氮盐具有良好的界面修饰特性。将这些含氮盐用作电子注入/传输层而应用于溶液加工法制备的有机电致发光器件当中不仅能够显著提升器件的效率、减缓器件效率衰减,而且还能够简化器件的结构从而降低制作成本。本发明的优点就是只需简单的常规酸处理就能够获得醇/水溶性的双功能(电子注入与传输)材料,而且具有实用性。



1. 一种改善电子传输材料醇/水溶性和电子注入特性的方法,其特征是:将含氮杂环类电子传输材料置于酸的水溶液当中,室温~50℃搅拌6~8小时,然后采用减压蒸馏的方式除去多余的酸和水,剩下的固体残渣即是生成的含氮杂环类电子传输材料的含氮盐,然后采用重结晶的办法分离纯化。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,使用的酸为有机强酸或无机强酸。

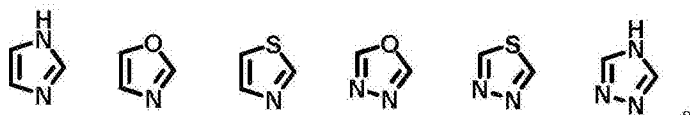
3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,使用的酸为盐酸、氢溴酸、氢碘酸、四氟硼酸、六氟磷酸或三氟甲磺酸。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,重结晶过程中选用的良溶剂为甲醇、乙醇、水或者N,N-二甲基甲酰胺。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,重结晶过程中选用的不良溶剂为四氢呋喃或正己烷。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述含氮杂环类电子传输材料是含氮的五元杂环、含氮的六元杂环或含氮多元稠环中的一种或几种。

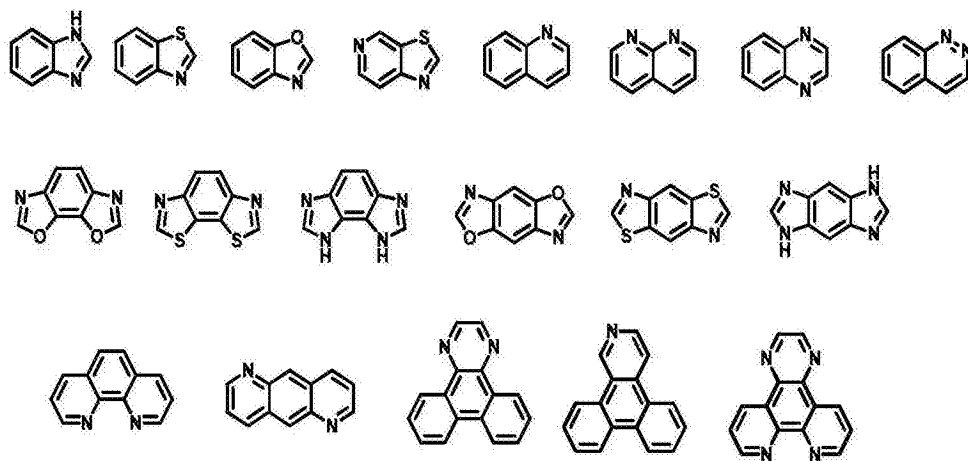
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述含氮的五元杂环包括



8. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述含氮的六元杂环包括



9. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述含氮多元稠环包括



## 一种改善电子传输材料醇/水溶性和电子注入特性的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光材料领域,特别涉及一种改善电子传输材料醇/水溶性和电子注入特性的方法。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光二极管(OLED)以其柔性、自发光、视角广、响应快、能耗低及潜在低成本等众多优点吸引了广泛的关注[参见Forrest等人,High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer,Nature vol403,p750-753(2000)]。OLED的制备方法一般分为两种,即真空蒸镀和溶液旋涂。相比于真空蒸镀的器件加工方式,采用溶液加工的方式制备有机电致发光器件更容易实现大面积制备,从而降低生产成本[参见邱勇等,Alcohol-Soluble Electron-Transport Small Molecule for Fully Solution-Processed Multilayer White Electrophosphorescent Devices,Org.Lett.,vol16,p1140-1143(2014),以及Kido等,Fabrication of Organic Light-Emitting Devices Comprising Stacked Light-Emitting Units by Solution-Based Processes,Adv.Mater.,vol27,p1327-1332(2015)]。

[0003] 受限于溶液旋涂制备器件当中正交溶剂的选择规则,一般要求电子传输层或阴极界面层材料具有醇/水溶性,然而这方面的材料却很少,因此旋涂型器件的电子传输层和电子注入层一般依然采用真空蒸渡的方式制备[参见Lee等,High Quantum Efficiency in Solution and Vacuum Processed Blue Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes Using a Novel Benzofuropyridine-Based Bipolar Host Material,Adv.Mater.,vol25,p596-600(2013),以及Bradley等,High-Efficiency Solution-Processed Multilayer Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with a Copper Thiocyanate Hole-Injection/Hole-Transport Layer,Adv.Mater.,vol27,p93-100(2015)]。

[0004] 虽然有报道对于含氮杂环类的电子传输材料可以采用甲酸/水混合溶剂的加工方式旋涂电子传输层[参见Jenekhe等,Solution-Processed Highly Efficient Blue Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes Enabled by a New Electron Transport Material,Adv.Mater.,vol22,p4744-4748(2010),以及Yang等,Star-Shaped Macromolecules with the Core of Hexakis-(fluoren-2-yl)benzene and the Periphery of Pyridine:Synthesis and Application as Solution-Processable Electron-Transport Materials,Macromol.Rapid Commun.,vol36,p1658-1663(2015)],但是考虑到甲酸对发光层会存在一定的破坏作用从而降低了器件的稳定性和效率。特别是,旋涂的电子传输层与阴极电极(一般为铝)之间仍然存在一个较大的电子注入势垒,因此还是需要在电子传输层与电极之间蒸镀一层电子注入层。如此看来,现有方法,特别是材料解决方案还有待进一步的改进和发展。

## 发明内容

[0005] 鉴于上述现有技术的不足,本发明所要解决的技术问题是提供一种改善电子传输材料醇/水溶性和电子注入特性的方法。该方法通过简单的酸处理方法以改善常规电子传输材料的醇/水溶性和电子注入特性,从而实现全溶液加工法制备OLED,同时提高器件效率、简化器件结构。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 将含氮杂环类电子传输材料置于酸的水溶液当中,室温 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ 搅拌6 $\sim 8$ 小时,然后采用减压蒸馏的方式除去多余的酸和水,剩下的固体残渣即是生成的含氮杂环类电子传输材料的含氮盐,然后采用重结晶的办法分离纯化。

[0008] 使用的酸为常规的有机强酸或无机强酸如:盐酸、氢溴酸、氢碘酸、四氟硼酸、六氟磷酸或三氟甲磺酸等。

[0009] 这里重结晶过程中选用的良溶剂一般为甲醇、乙醇、水或者N,N-二甲基甲酰胺等大极性溶剂,而不良溶剂一般选用四氢呋喃、正己烷等溶剂。

[0010] 所述含氮杂环类电子传输材料是含氮的五元杂环、含氮的六元杂环或含氮多元稠环中的一种或几种。

[0011] 传统的蒸镀型含氮杂环类电子传输材料在醇类或水溶液当中的溶解性一般较差,不适合于制备全溶液加工的有机电致发光器件。本发明方法采用简单的酸处理方法将含氮芳杂环质子化进而改善其醇/水溶性,同时这些质子化后的含氮盐具有良好的界面修饰特性。将这些含氮盐用作电子注入/传输层而应用于溶液加工法制备的有机电致发光器件当中不仅能够显著提升器件的效率、减缓器件效率衰减,而且还能够简化器件的结构从而降低制作成本。

[0012] 本发明的优点就是操作简单,得到的含氮盐具有良好的醇/水溶性,易于实现全溶液加工的OLED制备。此外这些含氮盐兼具有良好的界面修饰特性,可以作为电子注入材料。这样兼具电子注入与传输性质的材料将有利于简化器件结构,从而降低器件制作成本。

## 附图说明

[0013] 图1,器件B1-B6的电流效率对电流密度的函数关系图。其中器件B1-B5的电子注入/传输材料分别PBD-HCl、TmPyPB-TfOH、Tm3PyDPB-HCl、BCP-HBr和3Py-DBBO-HCl,B6为对照器件。

[0014] 图2,器件B1-B6的功率效率对电流密度的函数关系图。其中器件B1-B5的电子注入/传输材料分别PBD-HCl、TmPyPB-TfOH、Tm3PyDPB-HCl、BCP-HBr和3Py-DBBO-HCl,B6为对照器件。

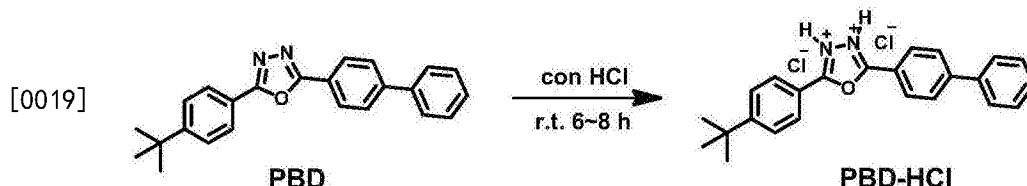
[0015] 图3,器件B1-B6的外量子效率对电流密度的函数关系图。其中器件B1-B5的电子注入/传输材料分别PBD-HCl、TmPyPB-TfOH、Tm3PyDPB-HCl、BCP-HBr和3Py-DBBO-HCl,B6为对照器件。

## 具体实施方式

[0016] 以下列举几项实例对本发明做更详细的描述。

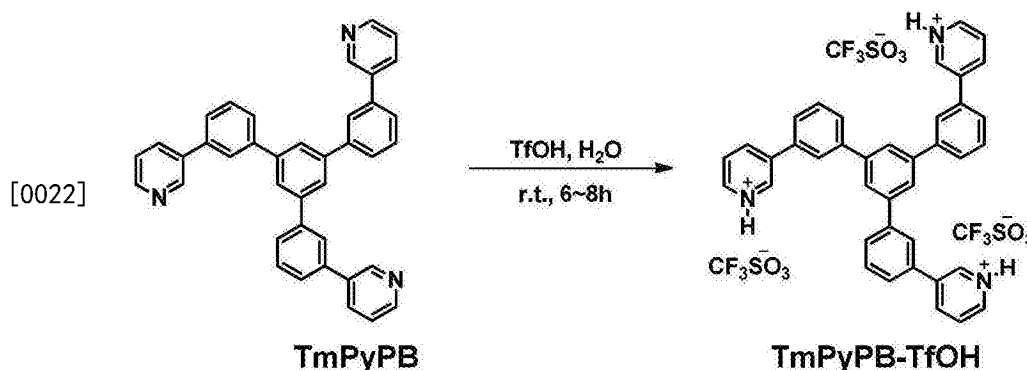
[0017] 实例一：含氮五元杂环电子传输材料PBD的盐酸酸化处理

[0018] PBD作为经典的电子传输材料已广泛的应用于真空蒸镀型有机电致发光器件当中的电子传输层中 (Chem.Mater.2004,16,4556)。称取PBD 20mg置于25ml的圆底烧瓶之中,加入浓盐酸10ml,密闭,室温搅拌6~8小时,减压蒸馏除去过量盐酸溶液。将固体残渣溶于乙醇溶液中,然后逐滴转移到快速搅拌的正己烷溶液当中得到析出的白色固体既是PBD的盐酸盐 (PBD-HCl,定量反应)。Anal.calcd for  $C_{24}H_{24}Cl_2N_2O$  (%) :C 67.45,H 5.66,N 6.55; found C 67.25,H 5.88,N 6.55。



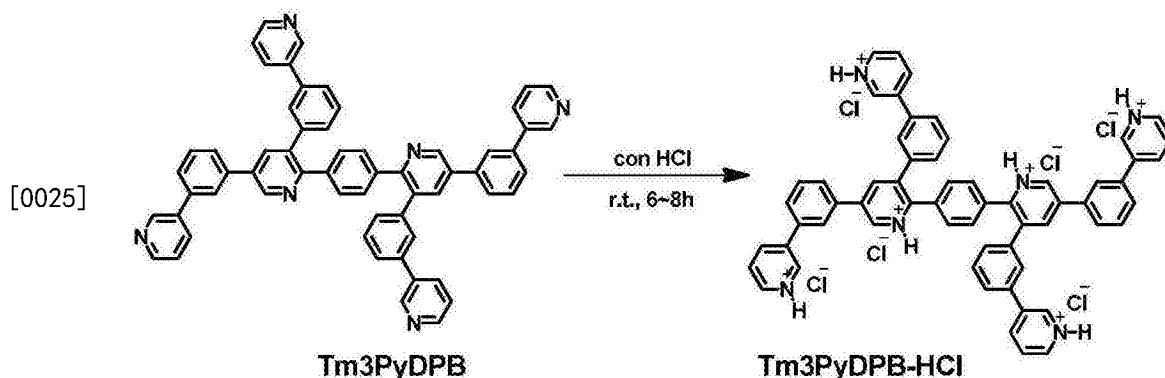
[0020] 实例二：含氮六元杂环类电子传输材料TmPyPB的三氟甲磺酸酸化处理

[0021] 化合物TmPyPB是OLED器件当中常用的电子传输材料 (Adv.Funct.Mater.2009,19,1260)。称取500mg化合物TmPyPB置于25ml的圆底烧瓶中,加入10ml的去离子水,1~2ml三氟甲磺酸,密封,室温搅拌6~8个小时后减压蒸馏除去多余的三氟甲磺酸水溶液。将得到的固体残渣溶于甲醇当中,然后缓慢加入到不良溶剂乙醚中,快速搅拌得到析出的三氟甲磺酸盐 (TmPyPB-TfOH) 为白色固体 (反应为定量反应)。Anal.calcd for  $C_{42}H_{30}F_9N_3O_9S_3$  (%) :C 51.06,H 3.06,N 4.25,S 9.74;found C 51.36,H 3.17,N 4.33,S 9.58。



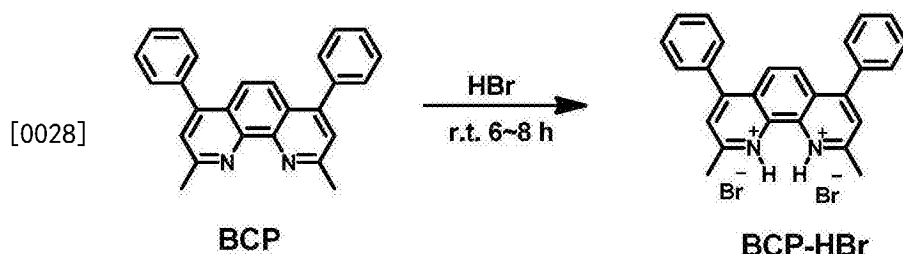
[0023] 实例三：电子传输材料Tm3PyDPB的盐酸酸化处理

[0024] 称取500mg化合物Tm3PyDPB置于25ml的圆底烧瓶中,加入10ml的浓盐酸,密封,室温搅拌6~8个小时后减压蒸馏除去多余的盐酸。将得到的固体残渣溶于乙醇当中,缓慢加入不良溶剂正己烷,采用溶剂扩散法重结晶得到纯净的盐酸盐 (Tm3PyDPB-HCl) 为淡黄色固体 (反应为定量反应)。Anal.calcd for  $C_{60}H_{46}Cl_6N_6$  (%) :C 67.74,H 4.36,N 7.90;found C 67.62,H 4.66,N 7.88。



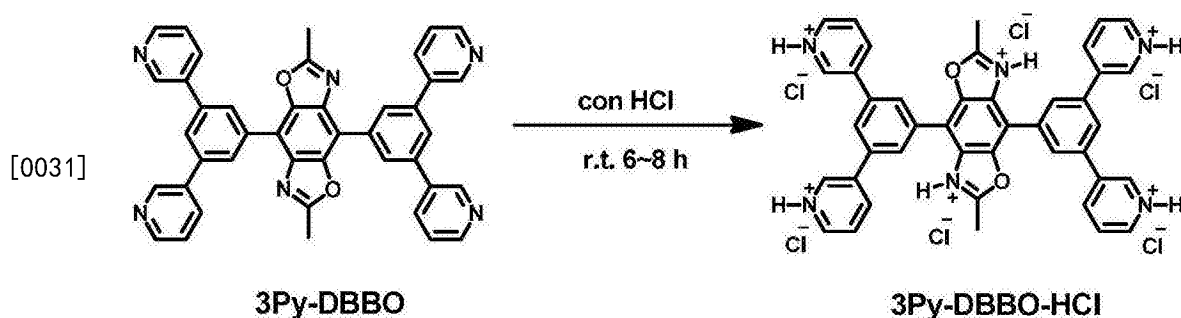
[0026] 实例四：含氮多元稠环类电子传输材料BCP的氢溴酸酸化处理

[0027] 称取500mg化合物BCP置于25ml的圆底烧瓶中，加入10ml的48%氢溴酸水溶液，密封，50℃搅拌6~8个小时后减压蒸馏除去多余的氢溴酸。将得到的固体残渣溶于乙醇当中，缓慢加入不良溶剂正己烷，采用溶剂扩散法重结晶得到纯净的氢溴酸盐 (BCP-HBr) 为白色固体(反应为定量反应)。Anal.calcd for  $C_{26}H_{22}Br_2N_2$  (%): C 59.79, H 4.25, N 5.36; found C 59.67, H 4.28, N 5.47。



[0029] 实例五：含不同氮杂环的电子传输材料3Py-DBBO的盐酸酸化处理

[0030] 称取200mg化合物3Py-DBBO (J.Mater.Chem.C.2015,3,7589) 置于25ml的圆底烧瓶中，加入10ml的浓盐酸，密封，室温搅拌6~8个小时后减压蒸馏除去多余的盐酸。将得到的固体残渣溶于乙醇当中，缓慢加入不良溶剂正己烷，采用溶剂扩散法重结晶得到纯净的盐酸盐 (3Py-DBBO-HCl) 为淡黄色固体(反应为定量反应)。Anal.calcd for  $C_{42}H_{34}Cl_6N_6O_2$  (%): C 58.15, H 3.95, N 9.69; found C 58.18, H 4.12, N 9.77。



[0032] 含氮杂环盐的界面修饰性能测试：

[0033] 为了测试这些含氮杂环盐类化合物 (PBD-HCl, TmPyPB-TfOH, Tm3PyDPB-HCl, BCP-HBr, 3Py-DBBO-HCl) 对电极的界面修饰能力，我们测试了其在金属铝电极和ITO玻璃表面的功函数(WF)，测试条件为大气暴露条件，测试方法为凯尔文探针，详细数据见下表。测试的器件结构为：电极/含氮杂环盐薄膜(~10nm)。可以看出，这些质子化之后的含氮杂环盐类化合物对电极ITO和铝均具有较好的界面修饰能力，这样能够有效的降低界面势垒，使电子

更容易从电极注入到有机发光层。

	样品	ITO	$\Delta WF^a)$	Al	$\Delta WF^b)$
	空白	$4.92 \pm 0.03$	--	$3.74 \pm 0.09$	--
	<b>PBD-HCl</b>	$3.85 \pm 0.04$	-1.07	$3.77 \pm 0.08$	+0.03
[0034]	<b>TmPyPB-TfOH</b>	$3.94 \pm 0.03$	-0.98	$3.19 \pm 0.03$	-0.55
	<b>Tm3PyDPB-HCl</b>	$4.13 \pm 0.04$	-0.79	$3.49 \pm 0.04$	-0.25
	<b>BCP-HBr</b>	$4.19 \pm 0.07$	-0.72	$3.70 \pm 0.06$	-0.04
	<b>3Py-DBBO-HCl</b>	$3.95 \pm 0.08$	-0.97	$3.18 \pm 0.09$	-0.56

[0035] <sup>a)</sup> 相对于ITO的功函降低数, <sup>b)</sup> 相对于铝的功函降低数。

[0036] 含氮杂环盐在有机电致发光器件当中的应用。

[0037] 这些含氮杂环类化合物本身就是良好的电子传输材料,酸化之后形成的盐兼具良好的电子注入特性,而且这些含氮杂环盐能够溶于醇或水类溶剂当中。采用全溶液旋涂的加工方法制备了基于含氮杂环盐为电子注入/传输层、super yellow为荧光发光层的有机电致发光器件,其结构为:ITO/PEDOT:PSS/Super Yellow/电子注入传输层/Al。其中器件B1-B5的电子注入/传输材料分别PBD-HCl、TmPyPB-TfOH、Tm3PyDPB-HCl、BCP-HBr和3Py-DBBO-HCl,B6为对照器件。器件的电流效率/功率效率/外量子效率对电流密度的函数关系图如图1,2,3。可以看出相对于对比器件B6,B1-B5的效率得到了显著提升,其中最大电流效率超过了18.7cd/A,外量子超过5.7%,并且随着亮度的增加效率衰减也很慢,表明了酸处理对含氮杂环类电子传输材料改性的简单有效。

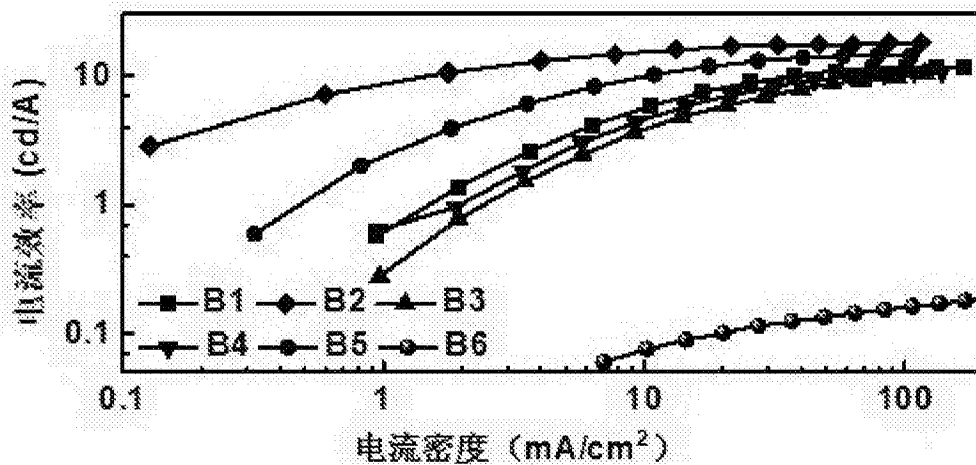


图 1

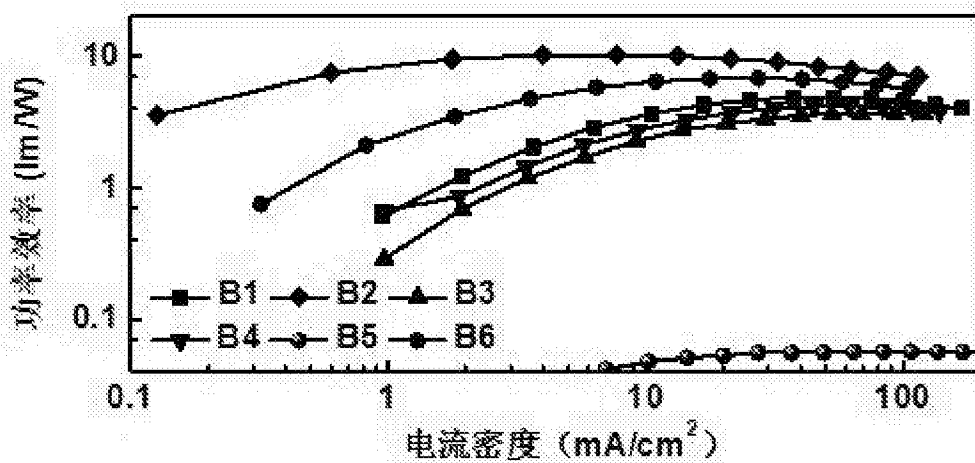


图 2



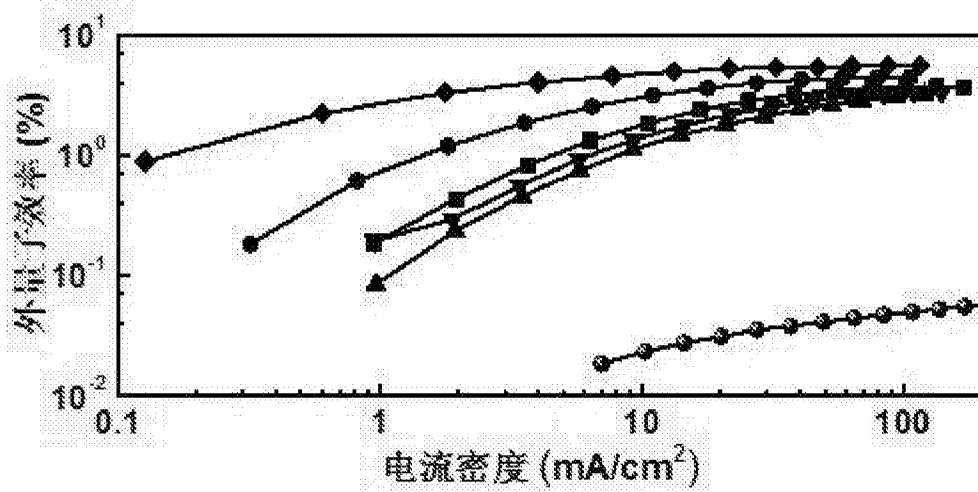


图 3

专利名称(译)	一种改善电子传输材料醇/水溶性和电子注入特性的方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN105742514B</a>	公开(公告)日	2017-10-03
申请号	CN201610060650.4	申请日	2016-01-28
[标]申请(专利权)人(译)	武汉大学		
申请(专利权)人(译)	武汉大学		
当前申请(专利权)人(译)	武汉大学		
[标]发明人	杨楚罗 尹校君 相烨鹏 周涛		
发明人	杨楚罗 尹校君 相烨鹏 周涛		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 C07D213/127 C07D271/107 C07D471/04 C07D498/04		
CPC分类号	C07D213/127 C07D271/107 C07D471/04 C07D498/04 H01L51/0067 H01L51/007 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5072		
代理人(译)	汪俊锋		
审查员(译)	苏治平		
其他公开文献	CN105742514A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供一种简单的酸处理方法以改善传统蒸镀型电子传输材料的醇/水溶性和界面修饰特性。传统的蒸镀型含氮杂环类电子传输材料在醇类或水溶液当中的溶解性一般较差，不适合于制备全溶液加工的有机电致发光器件。采用简单的酸处理方法将含氮芳杂环质子化进而改善其醇/水溶性，同时这些质子化后的含氮盐具有良好的界面修饰特性。将这些含氮盐用作电子注入/传输层而应用于溶液加工法制备的有机电致发光器件当中不仅能够显著提升器件的效率、减缓器件效率衰减，而且还能够简化器件的结构从而降低制作成本。本发明的优点就是只需简单的常规酸处理就能够获得醇/水溶性的双功能（电子注入与传输）材料，而且具有实用性。

